

共沉淀法制备BaHfO₃:Ce纳米粉体及发光性能

刘 晶^{1,3}, 马伟民¹, 闻 雷², 李喜坤³, 沈世妃⁴ 郭易芬⁴

- (1. 沈阳化工学院 材料科学与工程学院, 沈阳 110142;
2. 中国科学院金属研究所 沈阳材料科学国家(联合)实验室, 沈阳 110016;
3. 沈阳理工大学 材料工程学院, 沈阳 110168;
4. 沈阳大学 材料科学与工程系, 沈阳 110044)

摘 要: 研究以草酸和氨水作为沉淀剂制备BaHfO₃:Ce纳米粉体的工艺。用XRD、TEM等测试技术, 分析不同沉淀剂对粉体合成中的物相变化、形貌及Ce³⁺掺杂量对粉体激发光谱和发射光谱的影响。结果表明: 以氨水做沉淀剂在900 °C煅烧2 h合成的BaHfO₃:Ce粉体形貌近似球形, 平均粒径约15 nm。用草酸做沉淀剂、合成温度为1 000 °C时其粉体形貌呈多边形, 粒径约60 nm。微量Ce³⁺的掺杂不改变BaHfO₃的晶体结构。Ce³⁺掺杂量(摩尔分数)为0.3%的BaHfO₃发射光谱相对峰强度最高, 当Ce³⁺掺杂量大于0.3%时出现浓度淬灭现象。粉体的激发和发射光谱均存在较宽的谱带, 主要由激活Ce³⁺的5d→²F_{5/2}和5d→²F_{7/2}宽带能级跃迁产生。

关键词: BaHfO₃:Ce粉体; 共沉淀法; Ce³⁺掺杂量; 光谱特性

中图分类号: O614.33; TQ 422

文献标识码: A

Preparation and spectrum characteristics of BaHfO₃:Ce nano-powder by co-precipitation

LIU Jing^{1,3}, MA Wei-min¹, WEN Lei², LI Xi-kun³, SHEN Shi-fei⁴, GUO Yi-fen⁴

- (1. School of Materials Science and Engineering, Shenyang Institute of Chemical Technology, Shenyang 110142, China;
2. Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China;
3. School of Materials and Engineering, Shenyang Technology University, Shenyang 110168, China;
4. Department of Materials Science and Engineering, Shenyang University, Shenyang 110044, China)

Abstract: The processing technology of Ce doped-BaHfO₃ nano-powders that is prepared by co-precipitation (with oxalic acid and ammonia as the precipitant, respectively) was investigated. XRD and TEM were employed to analyze the effects of different precipitates on the phase change, morphologies of powders and influences of Ce³⁺ dopant content on the excitation and emission spectra of powders. The results show that spherical BaHfO₃:Ce nano-powders are synthesized only at 900 °C for 2 h and the average diameter is about 15 nm with ammonia as precipitant. But using oxalic acid as precipitant, the powders have polygonal morphology after calcining at 1 000 °C for 2 h and the average diameter is about 60 nm. Minor Ce³⁺ has no effect on the crystal structure. The relative intensity of photoluminescence peak has the maximum value when the Ce³⁺ dopant content is 0.3% (mole fraction). The concentration quench occurs when the Ce³⁺ dopant content exceeds 0.3%. The emission character is resulted from 5d → ²F_{5/2} and 5d → ²F_{7/2} transitions of Ce³⁺ and both the excitation and emission spectra are wide band.

Key words: BaHfO₃:Ce powder; co-precipitation; Ce³⁺ dopant content; spectrum characteristics

随着先进陶瓷材料制备工艺的不断进步与创新,使透明陶瓷应用领域有了较大的进展,为开发闪烁陶瓷材料奠定了一定的理论和实验基础^[1-2]。近几年来GE、SIEMENS、HITACHI及众多材料研究机构对闪烁体新材料体系、合成方法、制备技术等进行了深入研究,相继开发出(Y, Gd)₃O₃:Eu, Pr(YGO), Gd₂O₂S:Pr, Ce, F(GOS)等氧化物闪烁陶瓷。SIEMENS公司已经成功地将Gd₂O₂S陶瓷闪烁体应用于医学X-CT^[3-6]。文献[7]报道钙钛矿型BaHfO₃具有稳定的简单立方结构,光学各向同性,易实现透明,且密度高(8.35 g/cm³),阻止本领强,衰变时间短(30 ns),是适应于快速响应探测器的一种极有前途的陶瓷闪烁体基体材料。Ce³⁺作为闪烁体激活离子,具有光学电负性小,能实现5d→4f完全跃迁,符合闪烁体发光衰减<100 ns的特征要求^[8]。

选择合适的材料体系、合成特性优良的粉体是制备陶瓷闪烁体的重要环节之一。目前TAKUJI等^[7]和JI等^[9-10]报道了采用固相合成、高温自蔓延制备BaHfO₃粉体材料。尽管上述方法反应温度低、时间短、速度快,但都不同程度的出现粉体团聚严重、易形成网络状颗粒等不足。而湿化学共沉淀法具有工艺简单、易精确控制化学计量比、能实现均匀掺杂、适合批量生产等优点。因此,本文作者用共沉淀法研究不同沉淀剂(草酸、氨水)制备BaHfO₃:Ce纳米粉体的工艺,对BaHfO₃:Ce形貌、结构进行表征,讨论不同Ce³⁺掺杂浓度对BaHfO₃晶体结构和发光特性的影响。

1 实验

1.1 材料制备

实验原料为Ba(NO₃)₂(99.9%)、Ce(NO₃)₃(99.99%)、HfO(NO₃)₂(99.99%)、无水乙醇(分析纯)、草酸(99.5%)、氨水(25%~28%)。分别精确称取Ba(NO₃)₂、Ce(NO₃)₃、HfO(NO₃)₂并配成阳离子浓度为0.1 mol/L的混合溶液,配置浓度为0.5 mol/L的C₂H₂O₄溶液、pH=12.0的NH₃·H₂O溶液各500 mL作为沉淀剂。将配好沉淀剂滴加到混合溶液中,滴定速度为2 mL/min,反应期间滴定与搅拌同时进行,最终得到白色絮状沉淀物。将先驱沉淀物用去离子水、无水乙醇及丙酮多次清洗,除去杂质离子,将过滤后的沉淀物置于真空干燥箱中70

烘干。烘干后粉体经研钵研磨后,放入刚玉坩埚在箱式电阻炉中不同温度下进行煅烧2 h,分别合成出所需要的BaHfO₃:Ce粉体样品。

1.2 分析方法

采用日本理学 D/max-2500Pc 型 X 射线衍射仪(XRD)研究不同煅烧温度下的物相组成;用 SETSYS evolution 热重/差式分析仪(TG-DSC)在升温速度为10 /min,气氛为氮气保护下分析粉体加热中的物相变化;用 JEM-2010 型透射电镜(TEM)观察粉体的形貌与晶体结构;用 Perkin Elmer LS-55 型荧光光度计分析样品的发光特性。

2 结果与讨论

2.1 粉体合成的差热分析

图1(a)和(b)所示分别为以草酸和氨水做沉淀剂制备的先驱沉淀物的TG-DSC曲线。图1(a)中在236和329出现的吸热峰对应先驱物失去结晶水,质量损失约2%;在406的强吸热峰为BaHfO(C₂O₄)₂分解放出CO和CO₂,质量损失比较大,约24%;在638

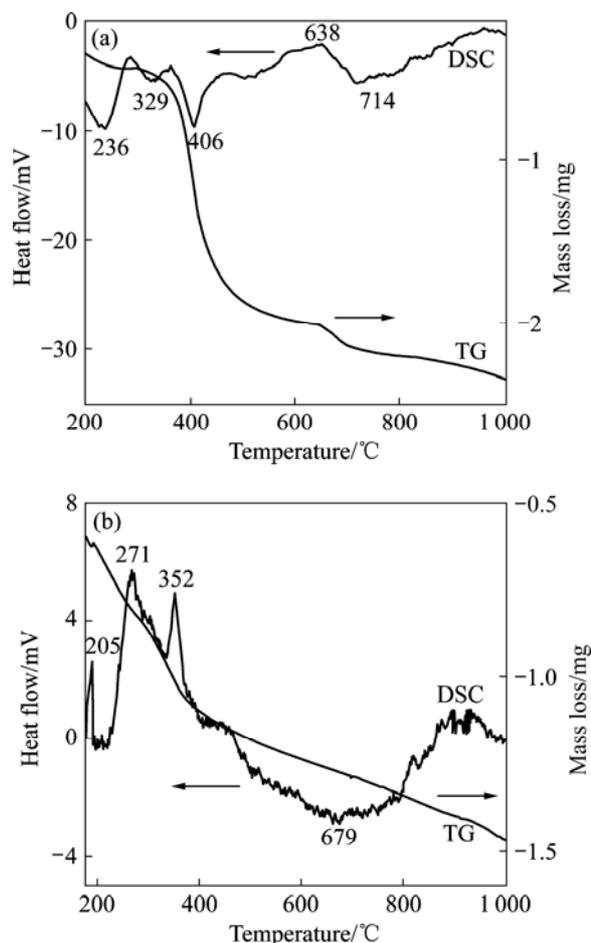
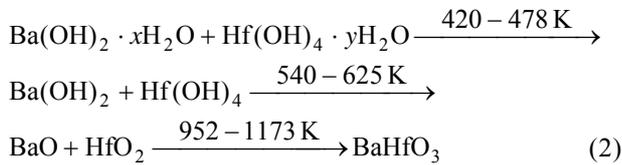
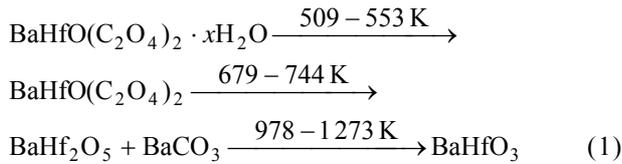


图1 先驱沉淀物的TG-DSC曲线

Fig.1 TG-DSC curves of precursor precipitates: (a) Oxalic acid as precipitant; (b) Ammonia as precipitant

较为平缓的放热峰为BaHf₂O₅从四方相转化为立方相,质量损失约 4.4%;在 714 的吸热峰是BaHf₂O₅和BaCO₃反应造成的,质量损失约 5.9%。图 1(b)中在 205、271 和 352 分别出现了 3 个强的放热峰,分别对应Ba(OH)₂、Ce(OH)₃和Hf(OH)₄脱去—OH形成氧化物,质量损失约占 3.1%,在 679 的吸热峰为氧化物进一步反应形成BaHfO₃造成的,质量损失约占 9.8%。综上所述,两种方法得到先驱沉淀物的反应式可归纳如下:



2.2 BaHfO₃:Ce物相表征及形貌

图 2(a)和(b)所示分别为BaHfO₃:Ce先驱沉淀物在不同温度下煅烧 2 h的XRD谱。如图 2(a)所示,先驱沉淀物在 500 时主要为非晶态;在 700 左右形成晶态BaHf₂O₅的峰出现,但还有杂峰BaCO₃存在;到 1 000 时BaHf₂O₅和BaCO₃已全部转化成BaHfO₃。图 2(b)与图 2(a)比较,先驱沉淀物在 500 和 700 的衍射峰有较大区别,由于沉淀剂不同导致图 2(b)中的晶型转变温度较图 2(a)中的滞后 200 。其原因是在此温度阶段,图 2(a)中的先驱沉淀物为草酸复合盐,在高温下容易热分解出CO和CO₂后直接转化为BaHfO₃,缩短了非晶态转化为晶态的时间;而图 2(b)中的先驱沉淀物为氢氧化物,要先经高温煅烧转化为氧化物,继续升温才可进一步合成BaHfO₃,故提高了晶态BaHfO₃的起始合成温度。图 2(b)中 900 和 1 000 的衍射峰无明显区别,说明氨水做沉淀剂在 900 时已能完全合成BaHfO₃:Ce。比较图 2(a)和(b)中的谱线可以看到,在(110)、(200)、(211)、(220)、(310)和(222)晶面的主晶相所对应的衍射角是一致的,说明两种合成BaHfO₃:Ce的工艺只存在合成温度对物相影响的差异,后者比前者的合成温度低 100 ,但不改变物相的结构。

图 3(a)和(b)所示分别为在 1 000 煅烧 2 h和在 900 煅烧 2 h得到的BaHfO₃:Ce粉体的TEM形貌。图 3(a)中的粉体粒径大约为 60 nm,形貌呈多边形。

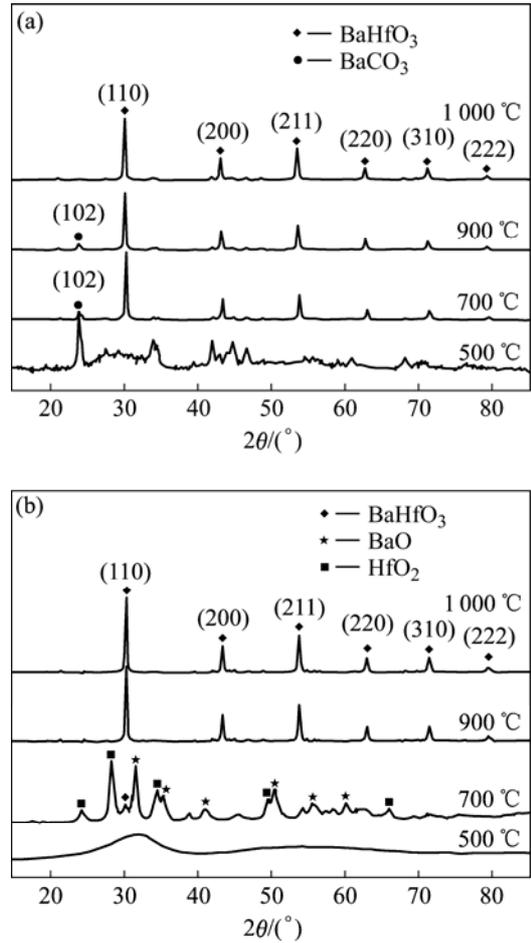


图2 不同煅烧温度下先驱沉淀物的XRD谱
Fig.2 XRD patterns of precursor precipitates at different calcination temperatures: (a) Oxalic acid as precipitant; (b) Ammonia as precipitant)

图 3(b)中的粉体粒径大约为 15 nm,形貌近似球形,且分散性较图 3(a)中的粉体的分散性要好。这主要是因为过量的NH₄⁺吸附在晶核表面,当有效控制NH₄⁺浓度、分散速率时能驱动先驱体分子级的形核,有利于近似球形晶核的形成且在一定程度上抑制了核的生长^[11]。通过控制体系中溶质的相对过饱和度来控制形核速率,并使其晶核形成过程与长大过程分开,就可以使得已经形成的晶核同步生长,这样就可以得到尺寸均匀分布的单分散先驱沉淀物^[12-13]。从图 3(b)可以看出,用氨水做沉淀剂合成BaHfO₃:Ce时,合成温度得到降低,同时粉体形貌和粒径的均匀性都优于用草酸做沉淀剂所合成的粉体。

2.3 Ce³⁺掺杂浓度对晶体结构的影响

在 1 000 煅烧 2 h后,BaHfO₃中Ce³⁺掺杂浓度为 0%~0.5%,所得粉体的XRD谱如图 4 所示。当Ce³⁺

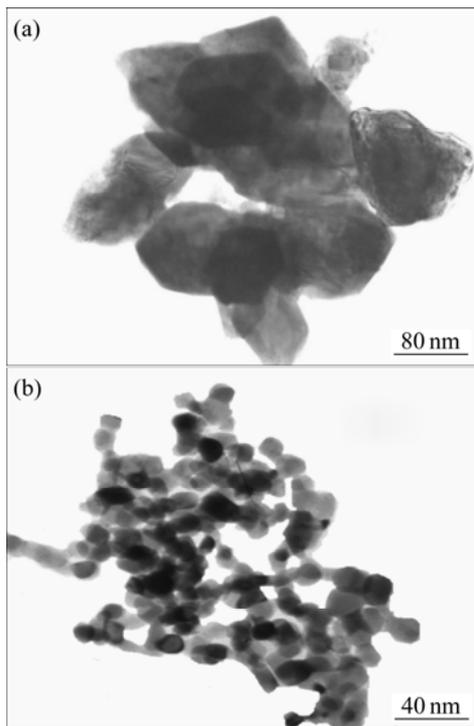


图 3 BaHfO₃:Ce 粉体的 TEM 形貌

Fig.3 TEM micrographs of nano-particles BaHfO₃:Ce:

(a) Oxalic acid as precipitant; (b) Ammonia as precipitant

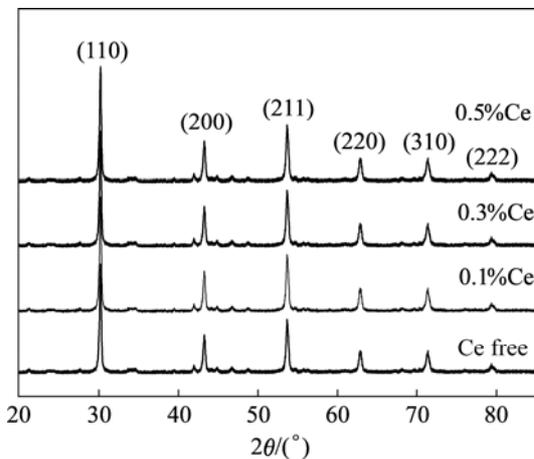


图 4 不同 Ce³⁺ 掺杂浓度的 BaHfO₃ 粉体在 1 000 °C 煅烧 2 h 的 XRD 谱

Fig.4 XRD patterns of BaHfO₃ powders with different Ce³⁺ dopant contents after calcining at 1 000 °C for 2 h

掺杂浓度在 0.5% 以下时, 所有的衍射峰都同属于单一相 BaHfO₃, 并无新的相及化合物生成, 这是由于所掺杂的 Ce³⁺ 相当微量并不足以影响基质 BaHfO₃ 的结晶结构。另一方面, Ce³⁺ 与基质中的 Ba²⁺ 和 Hf⁴⁺ 阳离子价数都不同且离子半径相差比例分别约为 23.1% 和 24.1% (Ce³⁺: 0.103 nm; Ba²⁺: 0.134 nm; Hf⁴⁺: 0.083 nm), 可以推测掺杂于 BaHfO₃ 中的发光中心 Ce³⁺ 为取

代 Ba²⁺ 并占据其晶格位置, 然而当微量的 Ce³⁺ 掺杂时, 对基质的结晶结构没有影响。图 5(a) 所示为单颗粒粉体的电子衍射斑点图, 图 5(b) 所示为单晶衍射花样, BaHfO₃ 粉体晶粒属钙钛矿结构, 晶格常数为 0.417 1 nm^[8]。

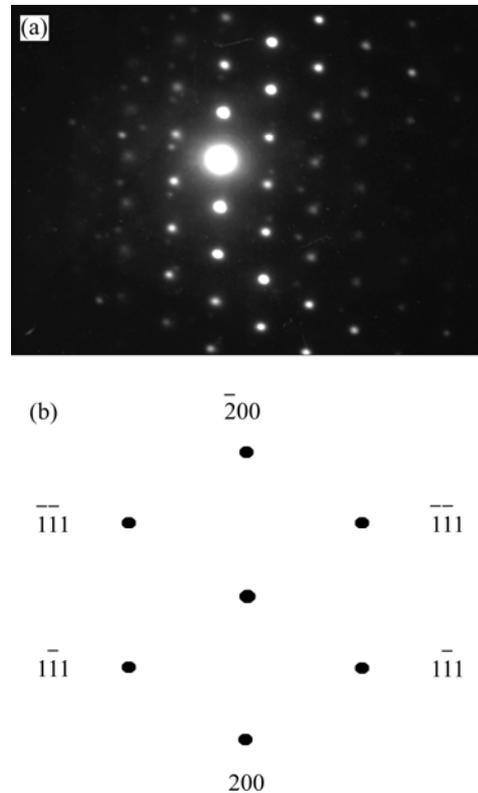


图 5 BaHfO₃ 粉体的电子衍射斑点及单晶衍射花样

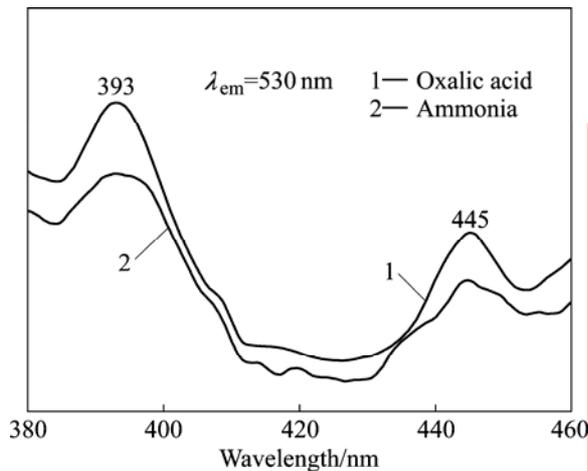
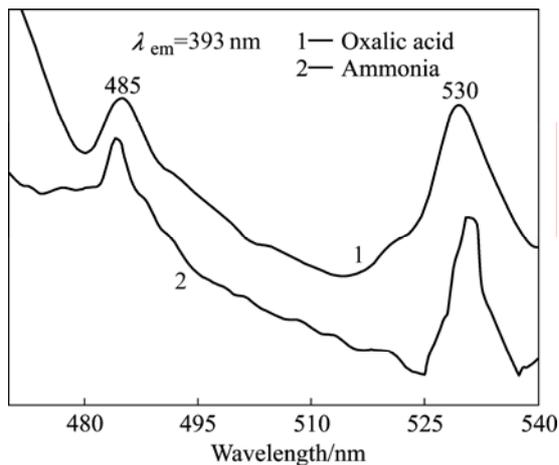
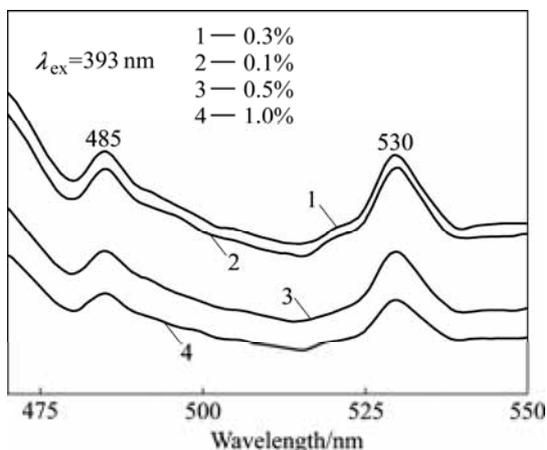
Fig.5 Electron diffraction pattern of BaHfO₃ powders and diffraction pattern of single crystal

2.4 BaHfO₃:Ce 的发光特性

从图 6 可知, 用不同沉淀剂制备的 BaHfO₃:Ce 纳米粉体存在两个较宽的激发光谱带: 380~400 nm 和 430~460 nm, 其峰值分别为 393 nm 和 445 nm, 对应于 Ce³⁺ 4f 能级向 5d 能级的跃迁吸收。由于 Ce³⁺ 在 4f 能级只有一个电子, 自旋轨道耦合使 4f 能级分解为两个能级 ²F_{5/2} 和 ²F_{7/2}, Ce³⁺ 进入 Ba²⁺ 的晶格位置, 4f 能级由于受到外层 5s²5p⁶ 电子的屏蔽, 受晶体场影响较小, 仍然保持自由离子时的 LS 耦合能级的特征。5d 能级受晶体场的作用以及在低对称条件下, 简并度被完全消除, 5d 能级被分裂成 5 个亚能级^[14-15]。

如图 7 所示, BaHfO₃:Ce 在 393 nm 波长激发下的发射光谱。样品在 480~540 nm 波段, 具有较宽的发射光谱。发射光谱是由两个发光谱带组成, 分别在 485 nm 和 530 nm 波长处存在最大峰值, 对应着掺杂 Ce³⁺ 的 5d → ²F_{5/2} 和 5d → ²F_{7/2} 发光跃迁^[12]。

从图 8 中可以看出, Ce³⁺ 掺杂量为 0.3% 的 BaHfO₃

图6 BaHfO₃:Ce的激发光谱Fig.6 Excitation spectrums of BaHfO₃:Ce图7 393 nm激发下BaHfO₃:Ce的发射光谱Fig.7 Emission spectrums of BaHfO₃:Ce excited by 393 nm图8 393 nm激发下不同Ce³⁺掺杂浓度BaHfO₃的发射光谱Fig.8 Emission spectrums of BaHfO₃ with different Ce³⁺ dopant contents excited by 393 nm

在 393 nm 激发下的发射光谱的峰相对强度最大, 而 Ce³⁺ 掺杂量分别为 0.1%、0.5% 和 1.0% 的 BaHfO₃ 的发射光谱的峰相对强度依次递减。少量的 Ce³⁺ 掺杂可以使粉体具有较佳的结晶性, 且在掺杂浓度未达到发光浓度淬灭情形前, 随着掺杂浓度的增加, 有效发光中心数目增加, 使得发光强度增强; 而当掺杂浓度大于 0.3% 时, 则因 Ce³⁺ 与 Ce³⁺ 之间的距离减短, 使得更多的激发光能量在 Ce³⁺ 与 Ce³⁺ 之间传递而损耗, 导致发光浓度淬灭情形发生, 并随着掺杂浓度的增加其发光强度骤减^[16]。

3 结论

1) 用氨水做沉淀剂经 900 °C 煅烧 2 h 可得到的分散良好、尺寸均匀、形貌近球形、粒径约为 15 nm 的 BaHfO₃:Ce 粉体。而以草酸做沉淀剂时, 所需合成温度为 1 000 °C, 煅烧时间为 2 h。由于草酸根离子与前者形核机制的差异, 所得粉体粒径约为 60 nm, 形貌为多边形。XRD 谱分析表明, 两种合成方法在 (110)、(200)、(211)、(220)、(310) 和 (222) 晶面的主晶相相对应衍射角是一致的, 合成的 BaHfO₃:Ce 只存在温度对物相影响的差异, 前者比后者的合成温度低 100 °C, 并不改变物相结构。

2) 经电子衍射斑点分析, 合成 BaHfO₃:Ce 的晶体为钙钛矿结构, Ce³⁺ 的掺杂未使 BaHfO₃ 的晶体结构发生变化。当 Ce³⁺ 掺杂浓度为 0.3% 时, BaHfO₃:Ce 受激发的发光峰相对强度最大。当 Ce³⁺ 掺杂浓度大于 0.3% 时, 会出现浓度淬灭现象。两种纳米粉体的激发和发射光谱均为宽带谱, 激发光谱分别在 393 nm 和 445 nm 波长处存在最大峰值, 形成机制是 Ce³⁺ 的掺杂受激发时对应 5d→²F_{5/2} 和 5d→²F_{7/2} 发光能级带的跃迁。

REFERENCES

- [1] 闻雷, 孙旭东, 其鲁, 马伟民. 湿化学法合成 YAG 纳米粉体及透明陶瓷[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(8): 1272-1277.
WEN Lei, SUN Xu-dong, QI Lu, MA Wei-min. Nanocrystalline YAG powders and translucent ceramics by wet-chemical method[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(8): 1272-1277.
- [2] 闻雷, 其鲁, 孙旭东, 徐国祥. 碳酸盐沉淀法制备 Y₂O₃ 纳米粉及透明陶瓷[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(2): 235-240.
WEN Lei, QI Lu, SUN Xu-dong, XU Guo-xiang. Synthesis of Y₂O₃ nanopowders and transparent Y₂O₃ ceramics by carbonate-precipitation process[J]. The Chinese Journal of Nonferrous

- Metals, 2006, 16(2): 235–240.
- [3] KIM Y K, KIM H K, KIM D K. Synthesis of Eu-doped(Gd, Y)₂O₃ transparent optical ceramic scintillator[J]. Journal of Materials Research, 2004, 19(2): 413–416.
- [4] GRESKOVICH C, DUCLOS S. Ceramic scintillators[J]. Annual Review of Material Science, 1997, 27: 69–88.
- [5] SURTI S, KARP J S, FREIFELDER R. Optimizing the performance of a PET detector using discrete GSO crystals on a continuous light-guide[J]. IEEE Trans Nucl Sci, 2000, 47: 1030–1036.
- [6] KADALAMANI V S, LOUREIRO S M. To improve the transparency of the alkaline-earth-doped cerium dioxide hafnium scintillator and manufacturing methods. U S 03110589[P]. 2003–10–29.
- [7] MAEKAWA T, KUROSAKI K, YAMANAKA S. Thermal and mechanical properties of perovskite-type barium hafnate[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006, 407: 44.
- [8] 孙家跃, 杜海燕. 固体发光材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- SUN Jia-yue, DU Hai-yang. Solid-state luminescence materials [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004.
- [9] JI M Y, JIANG D Y, CHEN J J, QIN L S, XU Y P, FENG T, SHI J L. Preparation, luminescence and sintering properties of Ce-doped BaHfO₃ phosphors[J]. Optical Materials, 2006, 28: 436.
- [10] JI Y M, JIANG D Y, WU Z H, FENG T, SHI J L. Combustion synthesis and photoluminescence of Ce³⁺-activated MHfO₃ (M = Ba, Sr, or Ca)[J]. Materials Research Bulletin, 2005, 40: 1521–1526.
- [11] SUGIMOTO T. Mono dispersed particles[M]. Japan: Tohoku University Press, 2000.
- [12] NIELSEN A E. Kinetics of precipitation[M]. New York: The Macmillan Company, 1964.
- [13] WALTON A G. The formation and properties of precipitates[M]. New York: Interscience Publishers, 1967.
- [14] 黄朝洪, 张庆礼, 周东方, 李运奎, 殷绍唐, 施朝淑. Ce³⁺:YAG闪烁晶体的真空紫外激发光谱特性[J]. 中国稀土学报, 2002, 20(spec): 36–39.
- HUANG Chao-hong, ZHANG Qing-li, ZHOU Dong-fang, LI Yun-kui, YIN Shao-tang, SHI Chao-shu. Luminescence properties of Ce³⁺:YAG single crystal scintillator under vacuum ultraviolet excitation[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2002, 20(spec): 36–39
- [15] 刘晶, 马伟民, 闻雷, 李喜坤, 沈世妃, 郭易芬. BaHfO₃:Ce纳米材料的制备及光谱特性[J]. 金属学报, 2008, 44(3): 381–384.
- LIU Jing, MA Wei-min, WEN Lei, LI Xi-kun, SHEN Shi-fei, GUO Yi-fen. Preparation and optical spectrum characteristics of BaHfO₃:Ce nano-powder[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2008, 44(3): 381–384.
- [16] BLASS G, SCHIPPER W, HAMELINK J J. On the quenching of the luminescence of the trivalent cerium ion[J]. Inorg Chim Acta, 1991, 189: 77–80.

(编辑 何学锋)